

PENGARUH STRUKTUR KRISTAL TiO₂ DALAM DEGRADASI FOTOKATALITIK AMONIA DAN HIDROGEN SULFIDA

Iis Sopyan

Pusat Pengkajian dan Penerapan Teknologi Material – BPPT
Jl. M.H. Thamrin No. 8, Jakarta 10340

ABSTRAK

PENGARUH STRUKTUR KRISTAL TiO₂ DALAM DEGRADASI FOTOKATALITIK AMONIA DAN HIDROGEN SULFIDA. Film-film titanium dioksida dengan struktur *anatase* dan *rutile* telah dipreparasi dengan teknik sol-gel yang termodifikasi di atas pelat silika lebur. Pengaruh struktur kristal TiO₂ terhadap karakteristik degradasi fotokatalitik gas amonia dan hidrogen sulfida telah diteliti. Dalam hal ini ditemukan bahwa film *anatase* memperlihatkan aktivitas fotokatalitik yang lebih tinggi daripada film *rutile* dalam semua reaksi fotokatalitik yang diamati. Akan tetapi, ditemukan adanya perbedaan karakteristik degradasi kedua gas tersebut akibat perbedaan kapasitas donor elektron dan sifat-sifat elektrokimia dari kedua reaktan tersebut.

Kata kunci: Fotokatalisis, TiO₂, struktur kristal, hidrogen sulfida, amonia.

ABSTRACT

PENGARUH STRUKTUR KRISTAL TiO₂ DALAM DEGRADASI FOTOKATALITIK AMONIA DAN HIDROGEN SULFIDA. Titanium dioxide films of anatase and rutile structures were prepared by a modified sol-gel technique on fused silica plate substrates. The effect of TiO₂ crystalline structure on the characteristics of photocatalytic degradation of gaseous ammonia and hydrogen sulfide has been studied. It has been found that the anatase film showed a higher photocatalytic activity than the counterpart in all the observed photocatalytic reactions. However, there were difference in degradation characteristics of both gases, due to the difference in electron donor capacity and electrochemical properties of both reactants.

Key words: Photocatalysis, TiO₂, crystalline structure, hydrogen sulfide, ammonia.

PENDAHULUAN

Fotokatalisis telah mendapatkan banyak perhatian sejalan dengan penelitian yang intensif dalam bidang fotoelektrokimia yang distimulasi oleh laporan-laporan Fujishima dan Honda[1,2]. Dalam eksperimen pembelahan (*splitting*) fotokatalitik air dalam suatu sel fotoelektrokimia, mereka mengamati bahwa ketika suatu sel fotoelektrokimia yang diberi bias diradiasi dengan sinar *ultraviolet*, sel tersebut bisa membelah air menjadi oksigen dan hidrogen.

Temuan mereka mendorong usaha yang meluas di seluruh Dunia untuk mengkarakterisasi sifat-sifat fisika yang mengontrol efisiensi reaksi-reaksi fotokatalitik. Sejak itu banyak penelitian fotokatalisis yang diarahkan untuk memproduksi hidrogen dan efisiensinya dengan memanfaatkan energi matahari. Hal ini terus berlangsung hingga paruh pertama tahun 1980-an[3,6]. Para peneliti di bidang ini kemudian mulai mengakui bahwa semikonduktor yang sama sebagaimana yang dipakai untuk memproduksi hidrogen dari air melalui pembelahan fotokatalitik, bisa pula menguraikan molekul-molekul lain sehingga fotokatalisis tidak hanya dipakai untuk

mengkonversi energi tetapi juga untuk sintesis organik[7], rekoveri logam mulia[8], dan detoksifikasi (*detoxification*) polutan air[9-16]. Fotokatalisis semikonduktor dengan fokus utamanya pada TiO₂ sebagai fotokatalis yang mempunyai aktivitas tinggi, tahan lama, tidak beracun, dan mudah diperoleh telah diterapkan untuk menangani berbagai masalah lingkungan. Fotokatalisis TiO₂ telah terbukti berguna untuk destruksi mikroorganisme seperti bakteri dan virus[17,18], inaktivasi sel kanker[19-22], fiksasi karbon dioksida[23-24], pembersihan tumpahan minyak[25], dan terakhir, untuk deodorisasi dan sterilisasi udara[26-30].

Penerapan dari semikonduktor teriluminasi untuk remediasi kontaminan-kontaminan gas juga telah berhasil dipergunakan untuk berbagai senyawa. Alkana, alkohol-alkohol alifatik, asam karboksilat alifatik, alkena, fenol, asam karboksilat aromatik, alkana dan alkena terhalogenasi telah terbukti berhasil didegradasi oleh fotokatalis TiO₂ yang diiluminasi sinar *ultraviolet*. Di antara semua reaktan yang dipakai dalam reaksi-reaksi photooksidasi fasa gas, trikloroetilena (TCE) dan

klorofenol (CP) merupakan senyawa yang paling banyak diteliti.

Kinetika suatu reaksi fotokatalitik heterogen fasa gas sangat dipengaruhi oleh 2 faktor : konsentrasi dari reaktan dan efisiensi pemisahan muatan dalam fotokatalis. Berkenaan dengan efek konsentrasi gas, beberapa kelompok peneliti telah melaporkan hasil-hasil penelitian kinetik dari reaksi-reaksi heterogen fasa gas.

Pada makalah ini akan disajikan mengenai sifat-sifat degradasi fotokatalitik gas amonia dan hidrogen sulfida di atas film-film *anatase* dan *rutile* yang sangat aktif. Evaluasi kinetika degradasi di bawah radiasi lampu *ultraviolet* berintensitas $1,7 \text{ mW/cm}^2$ membuktikan bahwa degradasi kedua gas berlangsung lebih cepat jika menggunakan film *anatase* dibandingkan menggunakan film *rutile* namun perbedaan laju degradasi tergantung pada jenis gas dan konsentrasinya.

METODOLOGI

Bahan

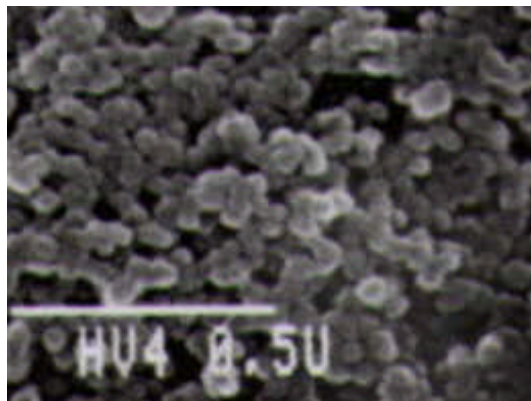
Semua bahan kimia yang digunakan adalah *reagent grade*. Sumber sinar yang dipakai adalah lampu UV *Black Light* 10-W (National Electric Co. Ltd.). Fotoreaktor terbuat dari polipropilena yang terisi udara dengan volume 4000 cc. Pada sisi yang mendapat paparan sinar UV, dipergunakan pelat silika transparan dengan dimensi $10 \times 10 \text{ cm}^2$. Film-film *anatase* dan *rutile* yang dipergunakan pada penelitian dibuat melalui teknik sol-gel dengan teknik pelapisan *smearing method*. Kedua film telah kami laporkan metode pembuatannya di publikasi lain, namun secara umum karakteristik fisika keduanya diperlihatkan pada Tabel 1.[27,28]. Sedangkan Gambar 1 dan Gambar 2 memperlihatkan tampak muka film dan dispersi partikel dalam sol untuk fotokatalis film berstruktur *anatase*.

Tabel 1. Karakteristik Film TiO_2 yang dipergunakan dalam penelitian ini.

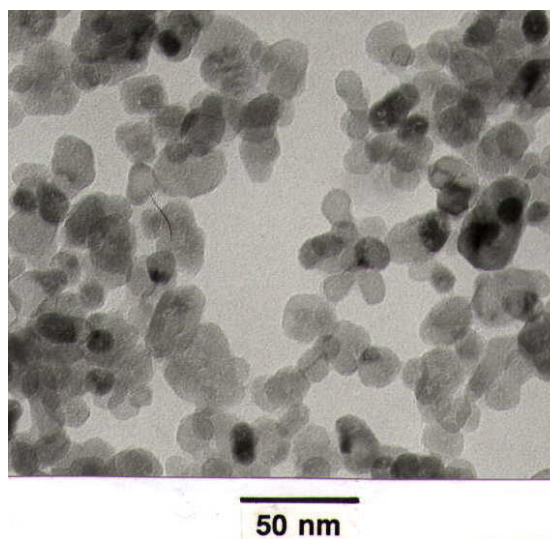
Struktur Kristal Film	Luas Permukaan (m^2/g)	Diameter partikel (nm)	Ketebalan film (μm)
Anatase	64	40~50	10
Rutile	45	40~50	10

Tata Kerja

Sifat fotokatalitik film TiO_2 dengan struktur *anatase* dan *rutile* tersebut dalam degradasi gas amonia dan hidrogen sulfida diukur dengan perubahan konsentrasi gas terhadap waktu iradiasi. Intensitas UV yang digunakan $1,7 \text{ mW/cm}^2$. Dalam hal ini 6 lampu UV diletakkan di atas reaktor tersebut sedemikian sehingga jarak antara masing-masing lampu ke film –film tersebut sama.



Gambar 1. Tampak muka film anatase. Pembesaran 30.000 kali.



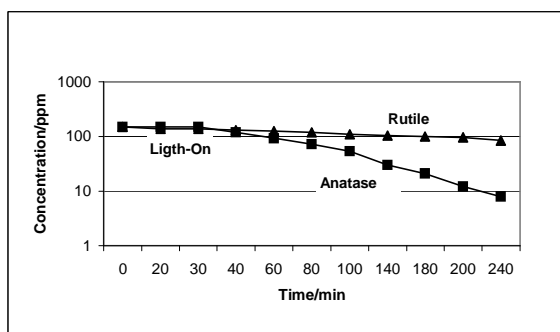
Gambar 2. Foto TEM untuk dispersi partikel TiO_2 dalam sol *anatase*.

Gas H_2S dan NH_3 jenuh diinjeksikan ke dalam fotoreaktor hingga diperoleh konsentrasi gas antara 65 ~ 210 ppmv. Iradiasi sampel dimulai setelah tercapai kesetimbangan antara fasa gas dan molekul gas yang teradsorpsi pada permukaan katalis. Analisis penurunan konsentrasi gas dengan menggunakan *Komyo Kitagawa Precision Gas Sampling Pump Model AP-1* yang dilengkapi dengan tabung detektor untuk gas H_2S dan NH_3 . Semua eksperimen dilakukan pada suhu ruang.

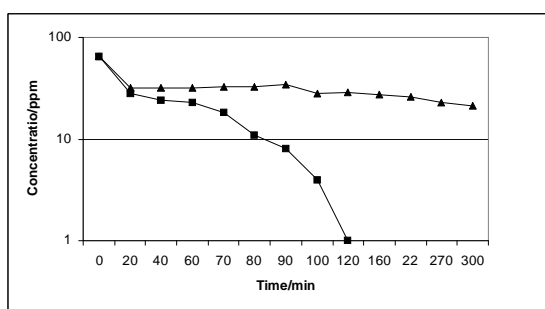
HASIL DAN PEMBAHASAN

Degradasi Gas Amonia

Gambar 3 memperlihatkan perubahan konsentrasi terhadap waktu radiasi untuk degradasi fotokatalitik gas amonia dengan film-film *anatase* dan *rutile*. Konsentrasi awal reaktan adalah 270 ppm, dan radiasi *ultraviolet* dari lampu *black-light*, dengan intensitas $1,7 \text{ mW/cm}^2$, digunakan untuk eksperimen-eksperimen ini. Di bawah kondisi eksperimen tersebut, reaksi fotokatalitik di atas film *rutile* berlangsung dengan kinetika orde nol (*zero-*



Gambar 3. Perubahan dalam konsentrasi terhadap waktu radiasi untuk degradasi fotokatalitik gas amonia dengan film-film *anatase* dan *rutile*.



Gambar 4. Perubahan dalam konsentrasi terhadap waktu radiasi untuk degradasi fotokatalitik gas amonia pada konsentrasi 70 ppm dengan film-film *anatase* dan *rutile*.

order reactions kinetics), sementara itu degradasi di atas film *anatase* pada awalnya berlangsung dengan kinetika orde nol yang palsu (*pseude zero-order kinetics*) dan akhirnya pada konsentrasi yang sudah rendah (40 ppm) kinetika reaksi menjadi orde pertama. Jelas sekali terlihat bahwa degradasi dengan film *anatase* berlangsung lebih cepat. Dengan film *anatase*, lebih dari 150 ppm gas amonia telah terurai dalam waktu 160 menit. Sedangkan dengan film *rutile* dibutuhkan waktu 180 menit untuk menguraikan 60 ppm gas amonia. Artinya bahwa aktivitas fotokatalitik rata-rata film *anatase* hampir 3 kali lipat dari film *rutile* dalam menguraikan gas amonia untuk rentang konsentrasi yang diuji.

Pada kenyataannya perbedaan laju degradasi antara kedua film tersebut berubah dengan waktu, yang mengikuti perubahan orde kinetik yang mengikutinya. Pada konsentrasi tinggi, jumlah molekul amonia yang teradsorpsi di atas permukaan fotokatalis lebih banyak dari foton yang dihasilkan dari radiasi *ultraviolet*. Hal ini menyebabkan reaksi berlangsung dengan kinetika yang ditentukan oleh laju pemisahan muatan pada permukaan fotokatalis; di mana sesungguhnya perbedaan aktivitas sebenarnya dari kedua film tersebut dalam menguraikan gas amonia dapat dilihat pada daerah ini.

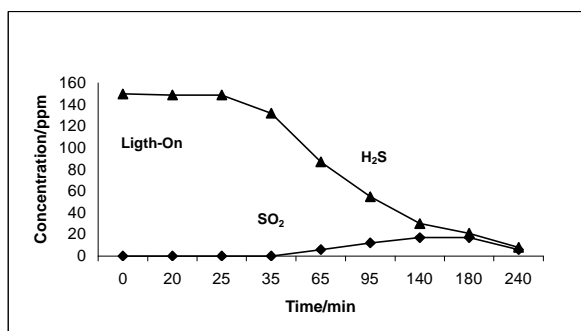
Namun dengan berjalannya waktu, maka jumlah molekul amonia yang teradsorpsi di atas film tersebut menjadi berkurang sehingga pada suatu kondisi

(konsentrasi) tertentu, maka laju transfer gas amonia dari fasa gas ke fasa adsorpsi menjadi lebih lambat daripada laju pemisahan muatan (elektron dan *hole*) pada permukaan semikonduktor. Pada situasi ini reaksi degradasi mengikuti kinetika orde pertama, sebagaimana yang terlihat pada reaksi degradasi oleh film *anatase* pada konsentrasi rendah (< 40 ppm). Ketika reaksi degradasi amonia di atas kedua film diamati pada konsentrasi yang jauh lebih rendah lagi, maka sebagaimana diperlihatkan pada Gambar 4, perbedaan laju degradasi menjadi semakin nyata. Sementara film *anatase*, pada intensitas UV 1,7 mW/cm², dapat menguraikan gas amonia dengan laju sekitar 0,5 ppm/menit, maka film *rutile* membutuhkan waktu hingga 240 menit untuk menguraikan 11 ppm amonia (laju degradasi sekitar 0,049 ppm/menit). Artinya pada rentang konsentrasi ini, aktivitas film *anatase* hampir 10 kali lipat dari aktivitas film *rutile*.

Degradasi Gas Hidrogen Sulfida

Gambar 5. Perubahan konsentrasi terhadap waktu radiasi untuk degradasi fotokatalitik gas hidrogen sulfida (H_2S) dengan film *anatase*. Konsentrasi awal hidrogen sulfida yang dipakai 150 ppm dengan intensitas sinar *ultraviolet* adalah 1,7 mW/cm².

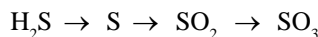
Gambar 5 memperlihatkan perubahan dalam konsentrasi terhadap waktu radiasi untuk degradasi fotokatalitik gas hidrogen sulfida (H_2S) dengan film *anatase*. Konsentrasi awal hidrogen sulfida adalah 150 ppm dengan intensitas sinar *ultraviolet* adalah 1,7 mW/cm². Selama berlangsungnya analisis penurunan gas hidrogen sulfida, juga dianalisis gas belerang dioksida (SO_2) yang bertambah konsentrasinya dengan berjalannya waktu degradasi. Sebagaimana terlihat pada gambar tersebut, setelah terjadi kesetimbangan antara fasa gas dan fasa adsorpsi maka radiasi *ultraviolet* dimulai (yaitu pada menit ke 25). Jelas terlihat bahwa laju degradasi berlangsung lebih lambat dibandingkan dengan degradasi gas amonia; di mana untuk menguraikan 140 ppm gas ini dibutuhkan waktu lebih dari 3 jam. Mulai menit ke -10 setelah radiasi dimulai, gas SO_2 mulai terbentuk dan



Gambar 5. Perubahan dalam konsentrasi terhadap waktu radiasi untuk degradasi fotokatalitik gas hidrogen sulfida (H_2S) dengan film *anatase*. Konsentrasi awal hidrogen sulfida yang dipakai 150 ppm dengan intensitas sinar *ultraviolet* adalah 1,7 mW/cm².

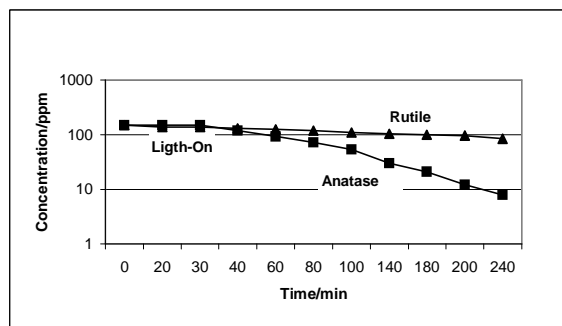
konsentrasinya meningkat hingga 145 menit berikutnya untuk kemudian turun kembali setelah itu.

Reaksi degradasi fotokatalitik hidrogen sulfida berlangsung secara oksidatif, dan berdasarkan fakta pada Gambar 5 dapat diasumsikan bahwa degradasi oksidatif H_2S berlangsung melalui *route*:



Artinya ketika pada tahap awal radiasi, H_2S terdegradasi menjadi belerang, namun 10 menit setelah terdegradasi belerang tersebut berubah menjadi SO_2 . Ketika reaksi fotokatalisis berlangsung pada waktu lama, maka SO_2 berubah menjadi SO_3 sebagaimana yang dibuktikan dengan turunnya konsentrasi gas SO_2 . Pada tahap ini tidak bisa diamati secara detail semua reaksi kimia (oksidasi) yang terjadi, namun telah terbukti bahwa film-film yang dikembangkan mampu menguraikan gas H_2S , yang merupakan polutan bau yang utama.

Gambar 6 memperlihatkan perbedaan perubahan konsentrasi terhadap waktu radiasi untuk degradasi fotokatalitik gas hidrogen sulfida (H_2S) antara degradasi dengan film *anatase* dan degradasi dengan film *rutile*. Konsentrasi awal hidrogen sulfida yang digunakan adalah 50 ppm dengan intensitas sinar *ultraviolet* adalah $1,7 \text{ mW/cm}^2$. Reaksi fotokatalitik dilakukan setelah adsorpsi hingga menit ke -60 di mana pada waktu ini telah terjadi kesetimbangan antara fasa gas dan fasa adsorpsi. Jelas terlihat bahwa aktivitas fotokatalitik film *anatase* lebih tinggi daripada film *rutile* dalam degradasi fotokatalitik gas hidrogen sulfida. Namun perbedaan laju tersebut lebih kecil dibandingkan laju degradasi gas amonia. Ketika digunakan film *anatase*, untuk menguraikan 36 ppm gas hidrogen sulfida dibutuhkan waktu 120 menit. Sedangkan film *rutile* hanya menguraikan 13 ppm gas hidrogen sulfida selama rentang waktu yang sama. Artinya aktivitas fotokatalitik film *anatase* kira-kira 3 kali lebih baik dalam menguraikan gas hidrogen sulfida pada kondisi reaksi fotokatalitik tersebut.



Gambar 6. Perubahan perubahan konsentrasi terhadap waktu radiasi untuk degradasi fotokatalitik gas hidrogen sulfida (H_2S) antara degradasi dengan film *anatase* dan degradasi dengan film *rutile*. Konsentrasi awal hidrogen sulfida yang digunakan adalah 50 ppm dengan intensitas sinar *ultraviolet* adalah $1,7 \text{ mW/cm}^2$.

Pada tahap ini dapat disimpulkan bahwa film *anatase* dan *rutile* yang dipreparasi mampu menguraikan polutan anorganik; dalam penelitian ini diambil hidrogen sulfida dan ammonia sebagai sampel. Dalam semua reaksi degradasi, *anatase* memperlihatkan aktivitas yang lebih baik dari *rutile*; sebagian mungkin disebabkan oleh luas permukaan spesifik (*specific surface area*) serbuk *anatase* yang lebih besar daripada *rutile* (64 versus $45 \text{ m}^2/\text{g}$), serta mungkin beberapa faktor lain seperti tingkat keasaman permukaan dan energi celah pita, yang lebih menguntungkan untuk *anatase*[31]. Juga telah terbukti bahwa laju degradasi amonia jauh lebih lambat daripada degradasi asetaldehida untuk kedua fotokatalis tersebut. Hal ini paling mungkin disebabkan oleh potensial ionisasi amonia (yakni $23,5 \text{ eV}$) yang jauh lebih tinggi dari potensial ionisasi hidrogen sulfida ($10,46 \text{ eV}$)[32,33]. Demikian juga dengan perbedaan laju degradasi antara *anatase* dan *rutile* di mana untuk amonia jauh lebih besar daripada hidrogen sulfida. Hal ini dapat disebabkan oleh perbedaan rapat permukaan (*surface density*) kedua gas di atas kedua film tersebut. Studi adsorpsi kedua gas di atas film *anatase* dan film *rutile* membuktikan bahwa rapat permukaan gas amonia di atas film *anatase* lebih tinggi daripada di atas film *rutile*. Sebaliknya, rapat permukaan untuk molekul-molekul gas hidrogen sulfida di atas film *anatase* lebih kecil daripada di atas film *rutile*. Ini merupakan hal yang dapat dimengerti karena permukaan *anatase* pada dasarnya lebih bersifat asam daripada *rutile*. Artinya, gas amonia yang lebih bersifat basa akan lebih mudah teradsorpsi di atas permukaan *anatase*, sebaliknya molekul-molekul gas hidrogen sulfida yang bersifat asam akan lebih mudah teradsorpsi di atas film *rutile* yang kurang sifat asamnya[31].

KESIMPULAN

Film-film titanium dioksida yang tersangga di atas pelat silika dengan struktur *anatase* dan *rutile* telah dianalisis aktivitas fotokatalitiknya terhadap degradasi gas ammonia dan hidrogen sulfida. Gas amonia dipakai sebagai representasi dari gas yang bersifat basa, sedangkan hidrogen sulfida untuk gas yang bersifat asam. Film *anatase* memperlihatkan aktivitas fotokatalitik yang lebih tinggi daripada film *rutile* dalam semua reaksi fotokatalitik yang diamati. Laju degradasi amonia jauh lebih lambat daripada degradasi asetaldehida untuk kedua fotokatalis tersebut. Perbedaan laju degradasi antara *anatase* dan *rutile* dalam degradasi amonia jauh lebih besar daripada hidrogen sulfida. Hal ini dapat disebabkan oleh perbedaan rapat permukaan (*surface density*) kedua gas di atas kedua film tersebut.

DAFTAR PUSTAKA

- [1]. A.FUJISHIMA and K.HONDA, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, (1971) 1148

- [2]. A.FUJISHIMA AND K.HONDA, *Nature*, **238**, (1972) 37
- [3]. *Energy Resources through Photochemistry and Catalysis*, M. Gratzel, Ed.; Academic Press: New York, 1983.
- [4]. M. BARBENI, E. PRAMAURO, E. PELIZZETTI, E. BROGARELLO, M. GRATZEL, and N. SERPONE, *Nouv. J. Chem.*, **8** (1984) 547 .
- [5]. M. BARBENI, M. MORELLO, E. PRAMAURO, and E. PELIZZETTI, *Chemosphere.*, **16**, (1987) 1165.
- [6]. M. BARBENI, E. PRAMAURO, and E. PELIZZETTI, *Chemosphere.*, **14**, (1985) 195.
- [7]. M.A.FOX and C.C. CHEN, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, (1981) 6757.
- [8]. E. BORGARELLO, R. HARRIS, and N. SERPONE, *Nouv. J. Chim.*, **9**, (1985) 743
- [9]. R.W.MATTHEWS, *Aust. J. Chem.*, **40**, (1987) 667.
- [10]. R.W.MATTHEWS and D. F. OLLIS, *J. Catal.*, **97**, (1986) 565.
- [11]. OLLIS, D.F.; PELIZZETTI, E.; SERPONE, N. In *Photocatalysis, Fundamentals and Applications*; Serpone, N., Pelizzetti, E., Eds.; Wiley: New York, (1989); 603.
- [12]. E. PELIZZETTI, M. BROGARELLO, C. MINERO, E. PRAMAURO, E. BORGARELLO, and N. SERPONE, *Chemosphere.*, **17**, (1988) 499.
- [13]. S. AHMED and D.F. OLLIS, *Solar Energy*, **32**, (1984) 597
- [14]. A.L PRUDEN and D.F. OLLIS, *Environ. Sci. Technol.*, **17**, (1983) 628.
- [15]. G.T. BROWN and J. R. DARWENT, *J. Phys. Chem.*, **88**, (1984) 4955.
- [16]. G.T. BROWN and J. R. DARWENT, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **80**, (1984) 1631.
- [17]. J.C. IRELAND, P. KLOSTERMANN, E.W. RICS, and R.M. CLARK, *Appl. Environ. Microbiol.*, **59**, (1993) 1668.
- [18]. J.C. SJOGREN and R.A SIERKA, *Appl. Environ. Microbiol.*, **60**, (1994) 344 .
- [19]. R.X. CAI, K HASHIMOTO, Y. KUBOTA, and A. FUJISHIMA, *Chem.Lett.* (1992), 427.
- [20]. R.X. CAI, K HASHIMOTO, Y. KUBOTA, T. SHUIN, H. SAKAI, and A. FUJISHIMA, *Cancer. Res.*, **52**, (1992) 2346.
- [21]. A. FUJISHIMA, R.X. CAI, J. OTSUKI, K. HASHIMOTO, K. ITOH, T. YAMASHITA, and Y. KUBOTA, *Electrochem. Acta*, **38**, (1993) 153
- [22]. R.X. CAI, K HASHIMOTO, K. ITOH. Y. KUBOTA, and A. FUJISHIMA, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, (1991) 1268.
- [23]. T. IBUSUKI, *Kikan Kagakusosetsu*, (1994) 141
- [24]. M. ANPO, H. YAMASHITA, Y. ICHIHASI, and S. EHARA, *J. Electroanal. Chem.*, **396**, (1995) 21.
- [25]. A. HELLER and J.R. BROCK, US Patent, No. 4,997,576.; HELLER, M.NAIR, L.DAVIDSON, Z.LUO, J.SCHWITZGEBEL, J.NORRELL, J.R. BROCK, S.E.LINDQUIST, and J.GEKERDT, *Trace Met. Environ.*, **3**, (1993) 139.
- [26]. K.HASHIMOTO and A.FUJISHIMA, *Shokubai*, **36**, (1994) 524; *Yosui to haisui*, **36**, (1994) 851; *Kagaku Sochi*, **4**, (1994) 77;
- [27]. I.SOPYAN, S.MURASAWA, K. HASHIMOTO and A.FUJISHIMA, *Chem.Lett.*, **69** (1996).
- [28]. I.SOPYAN, M.WATANABE, S.MURASAWA, K. HASHIMOTO, and A. FUJISHIMA, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **98**, (1996) 79-86.
- [29]. I.SOPYAN, S.MURASAWA, K. HASHIMOTO and A.FUJISHIMA, *Chem.Lett.*, **723** (1994).
- [30]. N. NEGISHI, T. IYODA, K. HASHIMOTO, and A. FUJISHIMA, *Chem. Lett.*, **841** (1995), .
- [31]. IIS SOPYAN, *Photocatalytic Degradation of Air Pollutants on Anatase and Rutile Films: A Kinetic Study*, Proceedings of National Symposium on Environment and Industry Development, Bandung, (1998).
- [32]. R.M. KISER, *Introduction to Mass Spectrometry and Its Applications*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., (1965) 308.
- [33]. R.O. LOUTFY AND R.O. LOUTFY, *J. Phys. Chem.*, **77**, (1973) 336